

УДК 665.7.032.56:662.763

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ СОЛЕНОГО УГЛЯ В РАСПЛАВЕ

Зубцов Е. И.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE COMPOSITION OF THE CONVERSION PRODUCTS OF SALT COAL IN MELT

Zubcov E. I.

Представлено исследование кинетики процесса конверсии соленого угля в расплаве натрия хлорида. Показано, что с накоплением концентрации золы соленого угля в расплаве снижается выход синтез-газа с тонны перерабатываемого угля, степень превращения угля и окислителя – воды. При значении концентрации золы в расплаве менее $2,4 \cdot 10^{-3} \frac{g_{\text{зола}}}{g_P}$ преобладающими становятся реакции окислителя с компонентами золы угля и расплавом, а не целевые с образованием синтез-газа. Установлено, что для эффективного ведения процесса конверсии соленого угля необходимо поддерживать минимальную концентрацию золы и непревращенного углерода в расплаве, что достигается циркуляцией расплава в реакторе между зонами конверсии и окисления.

Ключевые слова: соленый уголь, конверсия, синтез-газ, соотношение, зольность, расплав, концентрация

Введение. Для Украины проблема дефицита энергоносителей стоит особенно остро из-за отсутствия значительных запасов нефти и газа. Практически только твердые горючие ископаемые могут рассматриваться в качестве основного источника энергии и химического сырья на долгосрочную перспективу. Однако уменьшение запасов высококачественных видов угля (коксующиеся, антрациты и т.д.) требует поиска эффективных методов и способов получения из некондиционных углей альтернативных энергоносителей и химических продуктов [1]. В их число входят и угли с повышенным содержанием натрия и хлора (содержание оксида натрия в золе ≥ 2 % масс. [2]) – так называемые «соленые угли», запасы которых в Украине превышают 10 млрд. т. Прямое использование таких углей в современных условиях затруднительно, так как при их сжигании происходит зашлаковывание поверхностей нагрева, коррозия металлических частей котлов и разрушение теплоизоляционных материалов [3, 4]. В

данной статье рассмотрено кинетическое исследование паровой конверсии соленого угля с получением синтез-газа в расплаве теплоносителя.

Целью работы является создание эффективной технологии переработки соленого угля в синтез-газ. Для решения поставленной цели предлагается организация процесса конверсии в расплаве жидкого высокотемпературного теплоносителя.

Изложение основных материалов. Одним из наиболее перспективных направлений термохимической переработки угля в экологически чистые топлива является его конверсия. Данные по кинетике конверсии соленого угля в научной литературе носят эпизодический характер. В источнике [4] представлены некоторые результаты экспериментального исследования конверсии соленого угля на проточной установке с реактором кипящего слоя диаметром 40 мм и расходом топлива 24–29 г/мин, проведенные в Институте физико-органической химии и углехимии НАН Украины при техническом содействии Института горючих ископаемых (г. Москва). Была осуществлена паровоздушная конверсия соленого угля Новомосковского месторождения Украины (давление 1,1 МПа, температура 1173–1223 К) с получением энергетического газа с соотношением H_2/CO в синтез-газе равным 0,4 и 0,7. Низшая теплота сгорания полученных газов составляет 4,4–4,6 МДж/м³. Вторая серия экспериментов с углями Украины была проведена при атмосферном давлении (база ИХПОС СО РАН, г. Красноярск) с использованием смеси пар/кислород от 2,7 до 30,9, при 933–1068 К в реакторе с псевдоожиженным слоем угля. При этом отношение H_2/CO изменялось от 3,7 до 10,1 [5, 6]. Эти результаты согласуются с данными полученными при конверсии различных углей в расплаве натрия хлорида. Однако в источнике [4] параметры экспериментов описаны не полно, не представлены в достаточной степени

кинетические данные, отсутствует объяснение причин повышенного соотношения H_2/CO . Указывается, что это связано с каталитическим действием щелочных металлов, имеющих в составе углей.

Результаты исследований. Кинетические исследования паровой конверсии соленого угля в синтез-газ проведены на проточной лабораторной установке с одновременной подачей угля и паров воды в расплав теплоносителя. Лабораторная установка [7] включает блок подготовки и подачи сырья, реакционный узел, отвод и сбор продуктов реакции. В качестве теплоносителя для лабораторных исследований выбран натрия хлорид с температурой плавления $1073,8 \pm 0,5$ К. В предварительно разогретую до рабочей температуры (1100–1373 К) реакционную зону уголь вносился инертным газом (азот) в расплав натрия хлорида на определенную глубину в кварцевой трубке вместе с водой, которая подавалась через испаритель.

В работе проведены исследования кинетики конверсии соленого угля Новомосковского месторождения (западный Донбасс) фракцией менее 0,3 мм, следующего состава в % масс.: влажность – 7,3; летучие вещества – 28,7; зольность – 15,4; состав горючей массы: С – 77,6; Н – 4,7; N – 5,6; О – 6,5; S – 5,6; содержание Na_2O в золе – 15,0. Результаты исследований по влиянию соотношения реагентов на процесс паровой конверсии соленого угля в расплаве представлены в табл. 1 и на рис. 1.

При обработке экспериментов расчеты выполнялись с учетом сырья и продуктов реакции. Учитывался также и углерод летучих компонентов угля. Первые два опыта проведены при недостатке воды. Опыты 3 и 4 – при стехиометрическом соотношении реагентов, а опыты 5–8 при существенном избытке воды. Через 1 минуту прохождения процесса конверсии соленого угля концентрация золы вносимой с сырьем в расплаве равняется $2,45 \cdot 10^{-4}$ г_{зола}/г_р (табл. 1, строки 1, 3, 5, 7), через 10 минут ее значения составляет $2,45 \cdot 10^{-3}$ г_{зола}/г_р (табл. 1, строки 2, 4, 6, 8). Анализ экспериментальных данных показывает, что в

пробах, отобранных в первую минуту при мольном соотношении $H_2O/C = 0,33$ (табл. 1, строки 1, 2), отношение H_2/CO и $\Sigma H/\Sigma CO_x$ соответственно равно 2,96 и 2,55. В пробах, отобранных через 10 минут значения соотношений возросли в ~ 5 раз. При этом степень конверсии угля снизилась с 20,95 до 7,5 для 10-ти минутной пробы (рис. 1).

В опытах 1 и 2 отмечено, что через 10 минут прохождения процесса конверсии содержание водорода в продуктах реакции увеличивается, а концентрации остальных компонентов (оксиды углерода) снижается. При этом соотношение H_2/CO и $\Sigma H/\Sigma CO_x$ не больше 3 (для 1-ой минуты отбора проб), что подтверждает эффективность проточного режима. При конверсии углеродного остатка того же образца соленого угля эти отношения были от 3,5 до 8,0 для H_2/CO , и 2,1–2,3 для $\Sigma H/\Sigma CO_x$ [7].

Опыты 3 и 4 проведены в условиях стехиометрического отношения реагентов (табл. 1). При отборе проб в первую минуту отношение H_2/CO равно 1,71, а $\Sigma H/\Sigma CO_x$ – 1,1. В этих условиях получены максимально приближенные к стехиометрии значения соотношений H_2/CO и $\Sigma H/\Sigma CO_x$ в синтез-газе для конверсии угля водой. Через 10 минут прохождения процесса конверсии соотношения H_2/CO и $\Sigma H/\Sigma CO_x$ составляют 5,79 и 6,91. В начальный момент прохождения процесса конверсии степень превращения угля составила 83,13% (рис. 1) при глубине точки ввода сырья 25 мм и времени контакта 0,27 с, через 10 минут степень превращения снижается до 30 %.

Опыты 5–8 проводятся со смесями, содержащими количество воды, превышающее стехиометрическое (табл. 1). Полученные соотношения H_2/CO и $\Sigma H/\Sigma CO_x$ в начальный момент отбора проб несколько выше чем при стехиометрическом отношении реагентов и составляют 5-6 и 1,5-2,5 соответственно. Отмечено, что при данных соотношениях реагентов степень превращения угля увеличивается до 91,0% и достигает 95% (рис. 1).

Таблица 1

Проточная по реагентам конверсия соленого угля в расплаве NaCl с изменением соотношения реагентов (температура 1303 К, расход угля 4,2 г/ч, азота 20 л/ч, глубина погружения 25 мм)

№	Расход воды	Время		$\frac{H_2O}{C}$	Состав синтез-газа						Выход синтез-газа
		кон-такта	отбора		H_2	CO	CH ₄	CO ₂	H_2/CO	$\frac{(H_2+2CH_4)}{(CO+2CO_2)}$	
		г/ч	с		мол.	об. %				по объему	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,9	0,32	1	0,33	61,0	20,6	12,1	6,4	2,96	2,55	1000,0
2			10		84,3	8,0	7,7	0,0	10,54	12,46	850,0
3	2,7	0,27	1	1,00	47,3	27,7	9,6	15,4	1,71	1,14	2944,4
4			10		78,8	13,6	7,6	0,0	5,79	6,91	2650,0
5	6,6	0,26	1	2,44	62,7	12,9	5,8	18,6	4,86	1,48	4555,6
6			10		87,5	8,3	4,1	0,0	10,54	11,53	4327,8
7	8,4	0,24	1	3,11	70,2	11,7	6,9	11,3	6,00	2,45	5944,4
8			10		91,2	5,3	3,5	0,0	17,21	18,53	5825,5

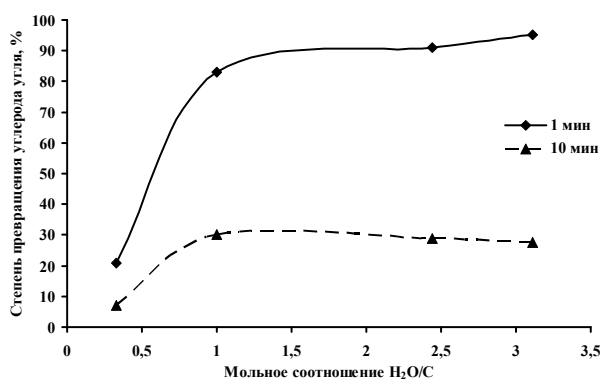


Рис. 1. Степень превращения углерода соленого угля при изменении соотношения H_2O/C

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при взаимодействии соленого угля с водой при достижении концентрации золы в расплаве выше $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ г}_{\text{зола}}/\text{г}_{\text{р}}$ независимо от соотношения H_2O/C параллельно с целевыми реакциями

конверсии начинаются побочные с компонентами золы угля и расплавом [8].

Результаты кинетического исследования процесса конверсии соленого угля водой в расплаве натрия хлорида при мольном отношении $H_2O/C = 1$ представлены в табл. 2.

Анализ экспериментальных данных, показывает, что при продолжительном ведении процесса паровой конверсии угля, с накоплением его непревращенного остатка и компонентов золы в расплаве, наблюдается ухудшение показателей процесса конверсии.

Увеличение концентрации золы соленого угля в расплаве с $9,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ г}_{\text{зола}}/\text{г}_{\text{р}}$ (табл. 2) ухудшает следующие показатели процесса: выход синтез-газа с тонны перерабатываемого угля снижается в 1,4 раза, степень превращения угля в 4 раза (рис. 2), воды по кислороду в 6 раз. При значении концентрации золы в расплаве менее $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}_{\text{зола}}/\text{г}_{\text{р}}$ преобладающими становятся реакции окислителя с компонентами золы угля и расплавом, а не целевые с образованием синтез-газа.

Таблица 2

Исследование кинетики процесса конверсии соленого угля конверсия соленого угля в расплаве
(температура 1300 К, расход угля 9,8 г/ч, азота 20 л/ч, время контакта 0,27 с, глубина погружения 30 мм)

№	Время отбора	Концентрация в расплаве		Состав синтез-газа,						Выход синтез-газа $\text{м}^3_{\text{с.г.}}/\text{г}_{\text{т.у}}$
		углерода $\text{г}_{\text{C}}/\text{г}_{\text{р}}$	золы $\text{г}_{\text{золи}}/\text{г}_{\text{р}}$	H_2	CO	CH_4	CO_2	H_2 CO	H_2+2CH_4 $\text{CO}+2\text{CO}_2$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	100	0,0004	$9,5 \cdot 10^{-4}$	47,1	26,9	9,4	16,6	1,8	1,10	2772,7
2	250	0,0023	$2,4 \cdot 10^{-3}$	62,5	20,3	7,1	10,1	3,1	1,89	2681,8
3	420	0,0053	$4,0 \cdot 10^{-3}$	69,9	17,8	6,6	5,7	3,9	2,85	2386,4
4	600	0,0087	$5,7 \cdot 10^{-3}$	75,9	15,9	6,5	1,7	4,8	4,61	2227,3
5	800	0,0123	$7,6 \cdot 10^{-3}$	78,1	15,4	6,5	0,0	5,1	5,92	2113,6
6	1020	0,0160	$9,7 \cdot 10^{-3}$	79,0	14,7	6,3	0,0	5,4	6,23	2045,5
7	1230	0,0197	$1,2 \cdot 10^{-2}$	79,9	13,9	6,2	0,0	5,8	6,64	1977,3
8	1470	0,0239	$1,4 \cdot 10^{-2}$	80,7	13,3	6,0	0,0	6,1	6,97	1954,5
9	1730	0,0286	$1,6 \cdot 10^{-2}$	81,8	12,5	5,7	0,0	6,5	7,46	1943,2

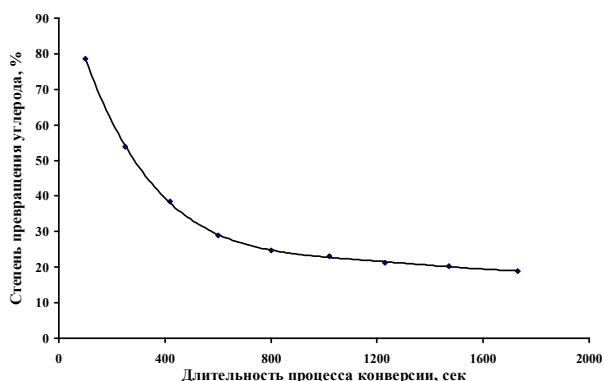


Рис. 2. Степень превращения углерода соленого угля в ходе процесса конверсии

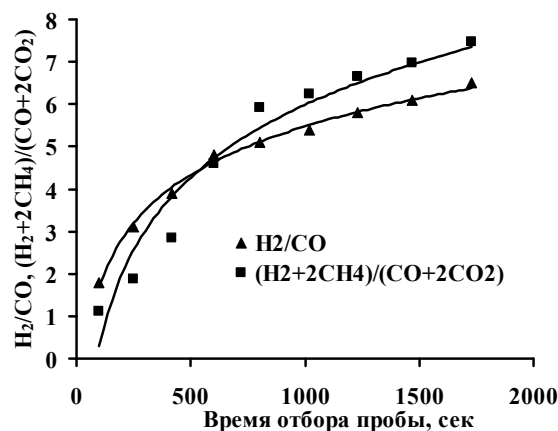


Рис. 3. Изменение соотношений H_2/CO и $(H_2+2CH_4)/(CO+2CO_2)$ в продуктах конверсии соленого угля в ходе процесса

В результате математической обработки экспериментальных данных представленных в табл. 1, 2 и на рис. 2 получено уравнение, которое описывает процесс конверсии соленого угля в зависимости от концентрации непревращенного углерода и золы в расплаве:

$$X_C = k \cdot (1 - X_{H_2O}) \cdot C_{H_2O,0}^m$$

где $k = 3,8 \cdot 10^3$ при концентрации углерода в расплаве менее $0,0023 \text{ г}_C/\text{г}_P$ и золы соленого угля $< 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}_{\text{зола}}/\text{г}_P$;

$k = 260$ при концентрации углерода в расплаве более $0,0023 \text{ г}_C/\text{г}_P$ и золы соленого угля $> 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}_{\text{зола}}/\text{г}_P$.

Зависимости, представленные на рис. 3 показывают, что с ходом процесса эксперимента соотношения H_2/CO и $(H_2+2CH_4)/(CO+2CO_2)$ в газовых продуктах конверсии соленого угля только при времени отбора пробы менее 1 мин близки стехиометрическому значению 1. Это связано, как уже указывалось выше, с накоплением непревращенного остатка угля и компонентов его золы в расплаве.

Необходимо отметить, что не достигнуто стабильное соотношение H_2/CO и $(H_2+2CH_4)/(CO+2CO_2)$ с увеличением времени отбора пробы. Отмечен лишь менее резкий их рост со временем прохождения эксперимента более 10 мин.

Выводы:

– полученные экспериментальные данные конверсии соленого угля в расплаве натрия хлорида согласуются с данными полученными ранее в Институте физико-органической химии и углехимии НАН Украины в реакторе с псевдоожиженным слоем угля;

– для эффективной реализации процесса конверсии соленого угля в области высоких значений степени превращения сырья необходимо поддерживать определенную чистоту расплава (менее $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}_{\text{зола}}/\text{г}_P$), что обеспечивается необходимой циркуляцией расплава между зоной конверсии и окисления реактора, и быстрым отводом шлака.

Литература

1. Братичак М. М. Хімія та технологія переробки вугілля / М. М. Братичак, С. В. Пиш'єв, М. І. Рудкевич. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272 с. – ISBN 966-8450-14-0.
2. Пожидаев С. Д. Методические разработки по изучению соленых углей Западного Донбасса / С. Д. Пожидаев, Р. А. Грицай. – Киев: Наукова думка. – 1981. – 56 с.
3. Поведение минеральной части твердых топлив при их сжигании в топках современных котлов / И. Я. Залкин, Э. П. Дик, В. С. Вдовенко [и др.] // Теплоэнергетика. – 1971. – № 7. – С. 47–52.
4. Шендрик Т. Г. Солёные угли / Т. Г. Шендрик, В. И. Саранчук. – Донецк: Східний видавничий дім, 2003. – 296 с.

5. Газификация соленых углей Донбасса / Ю. М. Ефремов, Л. П. Хоменкова, О. С. Фоменко, И. И. Черненко // Переработка углей для получения синтетических топлив. – М.: ИОТТ. – 1986. – С. 142–146.
6. Перспективы освоения соленых углей Украины / [В. С. Белецкий, С. Д. Пожидаев, А. Кхелуфи и др.]. – Д.: ДТУ, 1998. – 96 с.
7. Газификация соленых углей в расплаве. Кинетика и технология / М. А. Гликин, Е. И. Зубцов, И. М. Гликina, В. Ю. Тарасов // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 3. – С. 24–32.
8. Газификация соленых углей. Термодинамический анализ / М. А. Гликин, Е. И. Зубцов, И. М. Гликina, [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 2008. – № 1. – С. 12–22.

References

1. Bratichak M. M. Himija ta tehnologija pererobki vugillja / M. M. Bratichak, S. V. Pish'ev, M. I. Rudkevich. – L'viv: Beskid Bit, 2006. – 272 s. – ISBN 966-8450-14-0.
2. Pozhidaev S. D. Metodicheskie razrabotki po izucheniju solenih uglej Zapadnogo Donbassa / S. D. Pozhidaev, R. A. Gricaj. – Kiev: Naukova dumka. – 1981. – 56 s.
3. Povedenie mineral'noj chasti tverdyh topliv pri ih szhigani v topkah sovremennyh kotlov / I. Ja. Zalkin, Je. P. Dik, V. S. Vdovenko [i dr.] // Teplojenergetika. – 1971. – № 7. – С. 47–52.
4. Shendrik T. G. Solenye ugli / T. G. Shendrik, V. I. Saranchuk. – Doneck: Shidnij vidavnicij dim, 2003. – 296 s.
5. Gazifikacija solenih uglej Donbassa / Ju. M. Efremov, L. P. Homenkova, O. S. Fomenko, I. I. Chernenkov // Pererabotka uglej dlja poluchenija sinteticheskikh topliv. – M.: IOTT. – 1986. – С. 142–146.
6. Perspektivy osvoenija solenih uglej Ukrainy / [V. S. Beleckij, S. D. Pozhidaev, A. Khelufi i dr.]. – D.: DTU, 1998. – 96 s.
7. Gazifikacija solenih uglej v rasplave. Kinetika i tehnologija / M. A. Glikin, E. I. Zubcov, I. M. Glikina, V. Ju. Tarasov // Himichna promislovist' Ukraïni. – 2008. – № 3. – С. 24–32.
8. Gazifikacija solenih uglej. Termodinamicheskij analiz / M. A. Glikin, E. I. Zubcov, I. M. Glikina, [ta in.] // Himichna promislovist' Ukraïni. – 2008. – № 1. – С. 12–22.

Зубцов Є. І. Вплив технологічних параметрів на склад продуктів конверсії соленого вугілля в розплаві

Представлено дослідження кінетики процесу конверсії соленого вугілля в розплаві натрію хлориду. Показано, що з накопиченням концентрації золи соленого вугілля в розплаві знижується вихід синтез-газу з тонни вугілля, що переробляється, ступінь перетворення вугілля і окисника - води. При значенні концентрації золи в розплаві менш $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}_{\text{зола}}/\text{г}_P$ переважаючими стають реакції окисника з компонентами золи вугілля і розплавом, а не цілові з утворенням синтез-газу. Встановлено, що для ефективного ведення процесу конверсії соленого вугілля необхідно підтримувати мінімальну концентрацію золи і неперетвореного вуглецю в розплаві, що досягається циркуляцією розплаву в реакторі між зонами конверсії та окиснення.

Ключевые слова: солоне вугілля, конверсія, синтез-газ, співвідношення, зольність, розплав, концентрація

Zubcov E. I. The influence of technological parameters on the composition of the conversion products of salt coal in melt

Studies of the kinetics coal conversion in the molten salt, sodium chloride are presented. It was shown that the accumulation of salt coal ash concentration in the melt is reduced yield of syngas per ton of coal processed, conversion of coal and oxidant - water. At concentrations less ash in melt $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{ash}}/\text{g}_{\text{melt}}$ become predominant oxidizer reaction with the components and melt the ash coal and not the target to produce a syngas. It was found that for the effective conduct the process of salt coal conversion it should be maintained minimum concentration of ash and unconverted carbon in the melt, which is achieved by the circulation of the melt in the reactor between the zones of oxidation and conversion.

Key words: Salt coal, conversion, syngas, ratio, ash, content, melt

Зубцов Євген Іванович – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 93400, Луганська обл., м.Сєвєродонецьк, вул. Донецька, 41, лабораторний корпус, mining_07@mail.ru

Рецензент: **Глікін М.А.** – д.т.н., професор, заслужений діяч науки і техніки України.

Стаття подана 31.01.2015